1923

Über o-Methylmercaptophenylhydrazin.

STANFORD UNIVERSITY
FEB 4 1924

AUSZUG

AUS DER

DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

BEI DER

HESSISCHEN LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU GIESSEN

EINGEREICHT VON

HEINRICH JUNG

GEBOREN IN GEDERN (OBERHESSEN)

GIESSEN 1923

BUCHDRUCKEREI OTTO MEYER, GIESSEN, LUDWIGSTRASSE 30.

Genehmigt durch den Prüfungsausschuß
am 20. Jan. 1923.
Berichterstatter: Dr. **Brand** und Dr. **Elbs.**

Das o-Methylmercaptophenylhydrazin nebst einigen wichtigeren Derivaten stellte ich dar, um die Wirkung der Methylmercaptogruppe im Phenylhydrazinmoleküle kennen zu lernen. Als Ausgangsmaterial diente das nach bekannter Methode leicht zugängliche o-Methylmercaptophenylamin (1), das diazotiert (2) und mit einer alkalischen Lösung von Natriumsulfit versetzt, glatt in o-Methylmercaptobenzol-azosulfonsaueres Natrium (3) überging. Diese Verbindung wurde als gelbrotes Kristallpulver isoliert, aus dem sich das o-Methylmercaptobenzol-hydrazosulfonsaure Natrium (4) durch Reduction mit Zink und Essigsäure leicht in farblosen Kristallen erhalten ließ. Mit Salzsäure verkocht und mit Natronlauge im Überschuß behandelt, schied sich das o-Methylmercaptophenylhydrazin (5) als braunes Öl ab, das im Vacuum bei 150—155^0 und 11 mm Druck destilliert bald zu einer hellgelben Kristallmasse vom Fp. 43^0 erstarrte:

$$C_6H_4\left\langle{SCH_3 \atop NH_2}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle{SCH_3 \atop N\equiv N(Cl)}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle{SCH_3 \atop N=N\cdot SO_3Na}\right.$$

(1) (2) (3)

$$\longrightarrow C_6H_4\left\langle{SCH_3 \atop NH-NH\cdot SO_3Na}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle{SCH_3 \atop NH\cdot NH_2}\right.$$

(4) (5).

o-Methylmercaptophenylhydrazin zeigt im allgemeinen die Eigenschaften des gewöhnlichen Phenylhydrazins. Mit Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Pikrinsäure bildet es leicht die entsprechenden Salze: $C_6H_4<^{SCH_3}_{NH \cdot NH_2 \cdot HX}$. Die drei ersteren sind farblos, letzteres gelb. Mit Aldehyden und Ketonen reagiert es in normaler Weise:

$$C_6H_4<^{SCH_3}_{NH \cdot NH_2} + O = C<^{R}_{R_1} \longrightarrow H_2O +$$

$$+ C_6H_4<^{SCH_3}_{NH \cdot N : C<^{R}_{R_1}}$$

R_1 = Wasserstoff, Alkyl- oder Arylrest.

Benzal-o-Methylmercaptophenylhydrazon kristallisiert in hellgelben Nadeln vom Fp. 72° wie das Anisaldehyd-o-Methylmercaptophenylhydrazon vom Fp. 61°. Tiefgelb dagegen sind die Kristalle des Zimtaldehyd-o-Methylmercaptophenylhydrazons vom Fp. 115°. Das Piperonyliden-o-Methylmercaptophenylhydrazon — Fp. 98,5° — wie auch das Benzophenon-o-Methylmercaptophenylhydrazon — Fp. 90° — ist fast farblos, während das Piperonyliden-o-Methylmercaptophenylamin $C_6H_4<^{SCH_3}_{N = CH \cdot C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2}$ in gelben Nadeln vom Fp. 103° kristallisiert. Das Glucosazon des o-Methylmercaptophenylhydrazins erscheint in feinen gelben Nadeln vom Fp. 177°. Sowohl Acetyl- als auch Benzoyl-o-Methylmercaptophenylhydrazin sind farblose Kristalle:

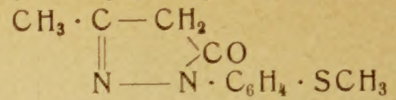
$$C_6H_4<^{SCH_3}_{NH \cdot NH \cdot CO \cdot R}$$

$(R = CH_3$ bezw. $C_6H_5)$

Ersteres schmilzt bei 76°, letzteres bei 160°. Ein kristallines, farbloses Pulver ist auch das Oxalyl-o-Methylmercaptophenylhydrazin vom Fp. 148° und das entsprechende Oxalyl-o-Methylmercaptophenylamin vom Fp. 193°. Das o-Methylmercaptophenylsemicarbazid $C_6H_4<^{SCH_3}_{NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2}$ ist

farblos und schmilzt bei 174°, der o-Methylmercaptophenylharnstoff ist ebenfalls farblos und schmilzt bei 189°.

Das 3-Methyl-1-(o-Methylmercapto)-phenylpyrazolon-5



entsteht aus Acetessigester und o-Methylmercaptophenylhydrazin unter Wasser- und Alkoholabspaltung erst bei einer Temperatur von über 160°. Es kristallisiert in fast farblosen Prismen vom Fp. 169°. Die Ausbeute war gering.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Jung aus Ranstadt, Oberhessen, ev. Konfession, bin geboren als Sohn des Försters Peter Jung am 6. Dez. 1892 zu Gedern, Oberhessen. Vom Jahre 1902 ab besuchte ich das Gymnasium zu Büdingen, das ich mit dem Zeugnis der Reife zur Oberprima verließ, um mich der Pharmazie zu widmen. 1914 legte ich das pharmazeutische Vorexamen ab und bezog nach 4-jährigem Kriegsdienst die Universität zu Gießen Anfang 1919. Nach einem halben Jahre legte ich am Realgymnasium zu Gießen die Reifeprüfung ab, und 1920 bestand ich das pharmazeutische Staatsexamen, worauf ich mich den beiden chemischen Verbandsprüfungen unterzog. Seit Anfang des Sommersemesters 1921 befaßte ich mich mit vorliegender Arbeit.